

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-328551

(43)Date of publication of application : 22.12.1997

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 09-055771

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD
SEKIYU SANGYO KASSEIKA
CENTER

(22)Date of filing : 11.03.1997

(72)Inventor : SASE KIYOSHI
KOYAMA YOSHINARI
OMORI MASAO

(30)Priority

Priority number : 08 53321

Priority date : 11.03.1996

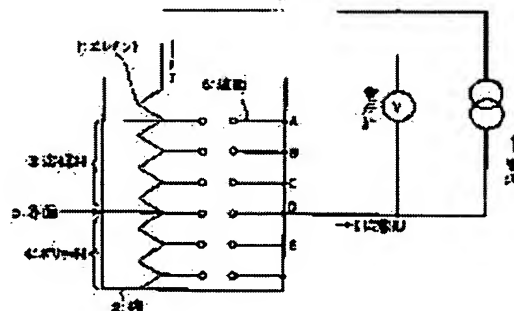
Priority country : JP

(54) CONTINUOUS PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently and economically obtain a polyarylene sulfide suitable for forming and injection molding by using a separation tank for separating a polymeric solution into two phases each containing a polyarylene sulfide and different in solution viscosity.

SOLUTION: A liquid or gaseous sulfur compound, a dihalogenated aromatic compound, and lithium hydroxide and/or lithium N-methylaminobutyrate are polymerized in an aprotic organic solvent at 0-170° C for 0.1-20hr to give a polymeric solution containing a polyarylene sulfide. This solution is cleaned by adding a cleaning solution in an amount sufficient to provide a weight ratio of the cleaning solution to the aprotic solvent of at least 5:95 and then fed into a separation tank 2 provided with impedance element 1, where the voltage from the liquid surface A of a solvent phase 3 to the liquid surface D of an interface 5 is measured so that the polymeric solution is separated into a phase containing a polyarylene sulfide and having a solution viscosity of at least 0.15 and a phase containing a polyarylene sulfide and having a solution viscosity of at most 0.15.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

Best Available Copy

application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-328551

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl.⁹
C 0 8 G 75/02

識別記号 庁内整理番号

F I
C 0 8 G 75/02

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-55771

(22) 出願日 平成9年(1997)3月11日

(31) 優先権主張番号 特願平8-53321

(32) 優先日 平8(1996)3月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社
東京都港区芝五丁目6番1号

(71) 出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター
東京都港区虎ノ門四丁目3番9号

(72) 発明者 佐瀬 潔

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72) 発明者 小山 義成

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

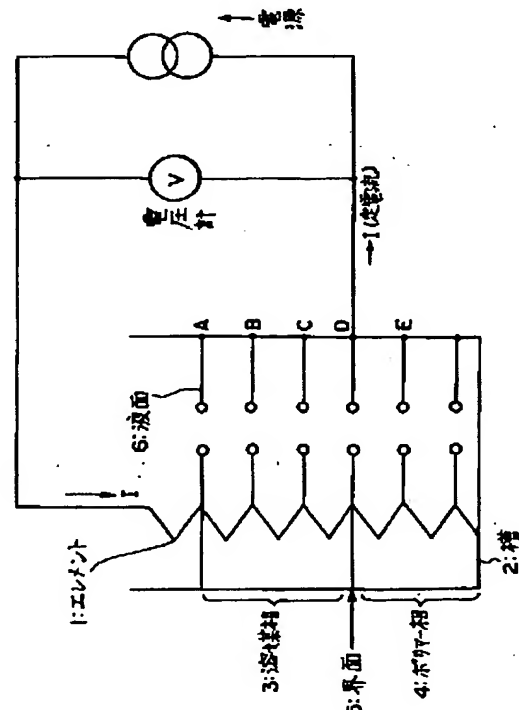
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シート、フィルム、繊維等の成形及び射出成形に好適な高分子量のPASを効率的かつ安価に製造することが可能なポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法を提供する

【解決手段】 重合工程、洗浄工程および分離工程を主工程として含むポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法において、その分離工程で、分離槽によって、溶液粘度 (η_{inh}) が0.15以上のPASを含む相と、溶液粘度 (η_{inh}) が0.15未満のPASを含む相とに分離して槽外に取り出すようにする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非プロトン性有機溶媒中で、液状または気体状のイオウ化合物、およびジハロゲン化芳香族化合物を重合成分として重合する工程、その重合溶液を所定の洗浄溶液で洗浄する工程、並びにその重合溶液と洗浄溶液との混合液をポリマー相と溶媒相とに分離する工程を主工程として含み、かつ、この主工程を順に進めるポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法において、ポリマー相と溶媒相とへの分離工程が、分離槽によって溶液粘度 (η_{inh}) が0.15以上のポリアリーレンスルフィドを含む相と、溶液粘度 (η_{inh}) が0.15未満のポリアリーレンスルフィドを含む相とに分離して槽外に取り出すことを含むものであることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法。

【請求項2】 前記重合工程が、非プロトン性有機溶媒中で、水酸化リチウムおよび／またはN-メチルアミノ酪酸リチウム、液状または気体状のイオウ化合物、並びにジハロゲン化芳香族化合物を重合成分として重合するものであることを特徴とする請求項1記載のポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法。

【請求項3】 前記分離槽が、二相に分離した二液相の界面位置を検出することが可能な液面レベル計を有することを特徴とする請求項1または2記載のポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法。

【請求項4】 前記重合工程の終了後、ポリアリーレンスルフィドを取り除いた非プロトン性有機溶媒およびハロゲン化リチウムを含む重合溶液に、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の水酸化物を添加し、リチウムを水酸化リチウムとして回収することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法。

【請求項5】 前記液面レベル計が、インピーダンスポテンショ式の液面レベル計であることを特徴とする請求項3または4記載のポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法に関する。さらに詳しくは、電子・電気材料分野、自動車用分野、耐熱性材料分野において、シート、フィルム、繊維等の成形および射出成形に好適な高分子量のポリアリーレンスルフィドを効率的かつ安価に製造することが可能なポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアリーレンスルフィド樹脂 (PAS樹脂) は、一部熱硬化性を持つ熱可塑性樹脂であり、広い温度範囲にわたり、耐薬品性、機械的特性、耐熱性等に優れると共に、特に高い剛性を有するエンジニアリング樹脂として知られており、電子・電気機器部品の素材

や各種の耐熱性材料として有用である。

【0003】 現在、このようなポリアリーレンスルフィド (PAS) の商業的製造方法としては、主にバッチ式製造方法が用いられている。しかし一般に知られているように、このバッチ式製造方法よりも連続式製造方法の方が、設備費用、エネルギー効率等の面で優れているが、PASの場合、連続式製造方法を採用するためには、ポリマーを主成分とする相 (ポリマー相) と溶媒を主成分とする相 (溶媒相) を分離して槽外へ取り出す必要があった。この場合、ポリマー相と溶媒相とは性質が似ていること、およびPASは230℃以下では固化することのため、ポリマー相と溶媒相とを分離して槽外へ取り出すことが困難であった。

【0004】 このような不都合を踏まえ、下記のPASの連続式製造方法が提案されている。すなわち重合終了後、未反応のパラジクロロベンゼン (PDCB)、水、NMPを蒸散させ、PASを濃縮する槽を持ち、流量調整のために、液相／気相を分離する液面レベル計を設置していることを特徴とするPAS連続式製造方法 (米国特許4056515号)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この方法は、重合反応の副生成物である塩化ナトリウムが、数千ppm単位で粒子化したPASに包含された状態であるので、その除去のため別途、水洗等の処理を行なっても、得られるPASには塩化ナトリウムが200ppm以上含まれている。従ってPASの主用途である電気・電子分野へ展開する場合に、電気絶縁性、腐蝕の面で、問題があった。

【0006】 本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、シート、フィルム、繊維等の成形及び射出成形に好適な高分子量のPASを効率的かつ安価に製造することが可能なポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、主工程として、重合、洗浄、分離の順に工程を進め、ポリマー相と溶媒相とを分離して槽外へ取り出すことができる分離槽を用いることにより、上記目的を達成し得ることを知見し、本発明を完成させた。すなわち、本発明によれば、非プロトン性有機溶媒中で、液状または気体状のイオウ化合物、およびジハロゲン化芳香族化合物を重合成分として重合する工程、その重合溶液を所定の洗浄溶液で洗浄する工程、並びにその重合溶液と洗浄溶液との混合液をポリマー相と溶媒相とに分離する工程を主工程として含み、かつ、この主工程を順に進めるポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法において、ポリマー相と溶媒相とへの分離工程が、分離槽によって溶液粘度 (η_{inh}) が0.15以上のポリアリーレンスルフィドを含む相と、溶液粘度

(η_{inh}) が 0.15 未満のポリアリーレンスルフィドを含む相とに分離して槽外に取り出すことを含むものであることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法が提供される。

【0008】また、その好ましい態様として、前記重合工程が、非プロトン性有機溶媒中で、水酸化リチウムおよび／または N-メチルアミノ酪酸リチウム、液状または気体状のイオウ化合物、並びにジハロゲン化芳香族化合物を重合成分として重合するものであることを特徴とする請求項 1 記載のポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法が提供される。

【0009】また、その好ましい態様として、前記分離槽が、二相に分離した二液相の界面位置を検出することが可能な液面レベル計を有することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法が提供される。

【0010】また、その好ましい態様として、前記重合工程の終了後、ポリアリーレンスルフィドを取り除いた非プロトン有機溶媒およびハロゲン化リチウムを含む重合溶液に、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の水酸化物を添加し、リチウムを水酸化リチウムとして回収することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法が提供される。

【0011】さらに、その好ましい態様として、前記液面レベル計が、インピーダンスポテンショ式の液面レベル計であることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。本発明のポリアリーレンスルフィドの連続式製造方法は、概略、重合工程、洗浄工程および分離工程に大別される。

1. 重合工程

1. 重合成分

(1) 非プロトン性有機溶媒

本発明に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、一般に、非プロトン性の極性有機化合物（たとえば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物等）を、単独溶媒として、または、混合溶媒として、好適に使用することができる。

【0013】これらの非プロトン性の極性有機化合物のうち、前記アミド化合物としては、たとえば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジプロピルアセトアミド、N, N-ジメチル安息香酸アミドなどを挙げることができる。

【0014】また、前記ラクタム化合物としては、たとえば、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルブ

ロピルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタム等の N-アルキルカプロラクタム類、N-メチル-2-ピロリドン

(NMP)、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-ノルマルプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 4, 5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-エチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリドン、N-メチル-6-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-3-エチル-2-ピペリドンなどを挙げることができる。

【0015】また、前記尿素化合物としては、たとえば、テトラメチル尿素、N, N'-ジメチルエチレン尿素、N, N'-ジメチルプロピレン尿素などを挙げることができる。

【0016】さらに、前記有機イオウ化合物としては、たとえば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホランなどを、また、前記環式有機リン化合物としては、たとえば、1-メチル-1-オキソホスホラン、1-ノルマルプロピル-1-オキソホスホラン、1-フェニル-1-オキソホスホランなどを挙げることができる。

【0017】これら各種の非プロトン性極性有機化合物は、それぞれ一種単独で、または二種以上を混合して、さらには、本発明の目的に支障のない他の溶媒成分と混合して、前記非プロトン性有機溶媒として使用することができる。

【0018】前記各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのは N-アルキルカプロラクタム及び N-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのは N-メチル-2-ピロリドンである。

【0019】(2) 水酸化リチウムおよび／または N-メチルアミノ酪酸リチウム

本発明で必要に応じ用いられる水酸化リチウムおよび／または N-メチルアミノ酪酸リチウムとしては、特に制限はなく、高純度である限り市販の製品を使用することができる。この N-メチルアミノ酪酸リチウムとしては、出願人が先に特開平 6-25123 号、または、特願平 6-11404 号で提案した製造方法によって製造されたものが好ましい。すなわち、まず、非プロトン性有機溶媒中で、N-メチル-2-ピロリドンと、リチウムを除くアルカリ金属の水酸化物とを反応させて N-メチルアミノ酪酸のアルカリ金属塩（すなわち、N-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩）を合成する。

【0020】次に、前記N-メチルアミノ酪酸ナトリウム等のN-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩の合成で得られたN-メチルアミノ酪酸ナトリウム等のN-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩を含有する反応混合物から水分濃度を低減すべく水分を除去する。この水分除去工程は、蒸留等の常法に従って行うことができる。なお、その際、有機溶媒の一部が除去されても構わない。合成したN-メチルアミノ酪酸ナトリウム等のN-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩を一旦単離して、次の工程の原料として使用することもできるが、通常は、この水分を除去した後の反応混合物をそのまま、あるいは必要に応じて、溶媒量を適宜に調節する程度で、次の反応工程に供する方がプロセス上有利になる。

【0021】上記に次いで、前記水分除去の工程で水分濃度を低減したN-メチルアミノ酪酸ナトリウム等のN-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩の溶液を塩化リチウムと接触させることにより、このN-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩と塩化リチウムとを反応させ、所望のN-メチルアミノ酪酸リチウムを合成する。その際、用いたN-メチルアミノ酪酸ナトリウム等のN-メチルアミノ酪酸のリチウム以外のアルカリ金属塩のアルカリ金属成分（すなわち、リチウム以外のアルカリ金属成分）の塩化物が副生するが、これらの副生アルカリ金属塩化物を除去し、リチウム以外のアルカリ金属成分が完全にまたは十分に除去された所望のN-メチルアミノ酪酸リチウムの溶液を得る。

【0022】本発明においては、水酸化リチウムおよびN-メチルアミノ酪酸リチウムの両方を用いてもよく、またそのいずれか一方のみを用いてもよい。

【0023】（3）液状または気体状のイオウ化合物
本発明に用いられる液状又は気体状のイオウ化合物としては、特に制限はないが、硫化水素を好適に用いることができる。

【0024】（4）ジハロゲン化芳香族化合物
本発明に用いられるジハロゲン化芳香族化合物としては、特に制限はないが、ポリアリーレンスルフィドの製造に用いられる公知の化合物を好適例として挙げることができる。

【0025】たとえば、m-ジハロゲンベンゼン、p-ジハロゲンベンゼン等のジハロゲンベンゼン類；2,3-ジハロゲントルエン、2,5-ジハロゲントルエン、2,6-ジハロゲントルエン、3,4-ジハロゲントルエン、2,5-ジハロゲンキシレン、1-エチル-2,5-ジハロゲンベンゼン、1,2,4,5-テトラメチル-3,6-ジハロゲンベンゼン、1-ノルマルヘキシル-2,5-ジハロゲンベンゼン、1-シクロヘキシル-2,5-ジハロゲンベンゼンなどのアルキル置換ジハロゲンベンゼン類またはシクロアルキル置換ジハロゲン

ベンゼン類；1-フェニル-2,5-ジハロゲンベンゼン、1-ベンジル-2,5-ジハロゲンベンゼン、1-p-トルイル-2,5-ジハロゲンベンゼン等のアリール置換ジハロゲンベンゼン類；4,4'-ジハロビフェニル等のジハロビフェニル類；1,4-ジハロナフタレン、1,6-ジハロナフタレン、2,6-ジハロナフタレン等のジハロナフタレン類などを挙げるができる。

【0026】これらのジハロゲン化芳香族化合物における二個のハロゲン元素は、それぞれフッ素、塩素、臭素またはヨウ素であり、それらは同一であってもよいし、互いに異なってもよい。

【0027】これらの中でも、好ましいのはジハロゲンベンゼン類であり、特に好ましいのはp-ジクロロベンゼンを50モル%以上含むものである。

【0028】（5）使用割合

後述するように、仕込み操作として、反応槽に非プロトン性有機溶媒と硫黄化合物、水酸化リチウムおよび／またはN-メチルアミノ酪酸リチウムを混合する。そのとき、硫黄化合物に対する水酸化リチウムおよび／またはN-メチルアミノ酪酸リチウムの使用割合は、硫黄原子／リチウム原子のモル比が1／1になるようにする。未反応の硫黄化合物は、予備重合前に除去する。例えば、硫黄化合物に硫化水素を用いたときは、窒素バブリング等で除去することができる。また、水酸化リチウムやN-メチルアミノ酪酸リチウム等のリチウム塩を系内に加えても良い。なお、本発明は連続式製造方法であるため、各成分の配合比は、所定の槽へ流入する各成分の流量比（単位時間当たりの重量、モル量等）となる（以下の説明においても同様である）。

【0029】硫黄化合物に対するジハロゲン芳香族の配合量は、ジハロゲン芳香族化合物／硫黄原子のモル比が、0.5～2.0好ましくは0.9～1.3となるようにする。0.5未満の場合、PASが分解し、2.0より大きい場合、ジハロゲン芳香族化合物の回収コストが高くなる。

【0030】非プロトン性有機溶媒1リットル中に含まれるジハロゲン芳香族のモル数が0.8～4.0モル、好ましくは1.2～3.7モルとなるようにする。0.8モル／リットル未満の場合、分子量が急激に低下し、その制御が困難であり、4.0モル以上のときは分子量が低下し、樹脂の物性値は実用レベルではない。

【0031】本発明においては、必要に応じ、前記ジハロゲン化芳香族化合物に加えて活性水素含有ハロゲン化芳香族化合物、1分子中に3個以上のハロゲン原子を有するポリハロゲン化芳香族化合物、およびポリハロゲン化芳香族ニトロ化合物などの分岐剤を適当に選択して反応系に添加し、これを使用することもできる。

【0032】必要に応じて使用される前記分岐剤の使用割合は、前記硫化水素1モルに対し、通常、0.000

5～0.05モル、好ましくは0.001～0.02モルである。

【0033】2. 重合方法

以下、本発明における重合方法を各操作順に説明する。

(1) 仕込み操作

この操作では、イオウ化合物、水酸化リチウムおよび／またはN-メチルアミノ酪酸リチウム、ジハロゲン化芳香族化合物および非プロトン性有機溶媒を、たとえば重合反応器（反応槽）内に仕込む。前記各成分の仕込み量は、前述した使用割合（所定の槽へ流入する各成分の流量比）の範囲内のものとする。

【0034】これら各成分を仕込む際の各成分の添加順序に特に制限があるわけではないが、以下の三方法を仕込み処方の好適例として挙げることができる。なお、イオウ化合物として、硫化水素を用いた例を示している。

【0035】① まず、水酸化リチウムおよび／またはN-メチルアミノ酪酸リチウムとジハロゲン化芳香族化合物との非プロトン性有機溶媒溶液を調製し、この非プロトン性極性有機溶媒溶液に硫化水素を吹込み、溶解させる。

【0036】② あらかじめ硫化水素を吹込み、溶解させた非プロトン性溶媒溶液を、水酸化リチウムおよび／またはN-メチルアミノ酪酸リチウムとジハロゲン化芳香族化合物とに混合する。

【0037】③ 水酸化リチウムおよび／またはN-メチルアミノ酪酸リチウムの非プロトン性有機溶媒溶液に硫化水素を吹込み、溶解し、次いでジハロゲン化芳香族化合物を添加する。

【0038】なお、硫化水素を吹込む際の系の温度は、硫化水素が気体状を保つ温度以上で良いが、通常、0～170℃とすることが好ましい。さらに好ましくは80～150℃、中でも120～140℃が最も好ましい。170℃以上の場合、固体状の硫化物が析出するおそれがある。

【0039】また、硫化水素を用いる場合、その吹き込む際の圧力は、常圧でも加圧してもよい。吹き込み時間としては、特に制限はないが、本発明が連続式の製造方法であるため、製造開始から終了まで常に吹き込むことが好ましい。

【0040】吹きこみ量は、プロセス上の諸条件により異なるが、反応槽内の未反応のジハロゲン化合物に対して2倍（モル単位）を保持するように吹き込むのが好ましい。過剰の H_2S は公知の方法で除去してよい。仕込み操作の各槽内での重合溶液の線流速及び滞留時間は、想定する各成分の流入量と槽の形状、大きさにより異なるが、線流速は、好ましくは、0.0005～0.5m/min.、滞留時間は、0.1～20時間、好ましくは0.1～10時間、さらに好ましくは0.1～5時間になるよう槽形状、流入口での速度等を調整する。線流速が0.0005m/min.未満であると生産性が悪

くなり、0.5m/min.を超えると硫化リチウム

(Li_2S)が充分量合成される前に次の重合操作、または予備重合操作へ重合溶液が流入し、重合効率が悪化する。

【0041】なお、本発明における線速度は、 $A/\rho S$ （cm/min.）で示される。ここでAは、ポリマー流入量（g/min.）、 ρ はポリマーの密度（g/cm³）、Sは槽の断面積（cm²）をそれぞれ示す。

【0042】また、滞留時間が0.1時間より短いと Li_2S が充分量合成される前に次の、重合操作または予備重合操作へ重合溶液が流入し、重合効率が悪化する。20時間より長いと生産性が低下する。

【0043】各槽の流入量と流出量とが等しくなるように調整することが、槽内の液面レベルを一定に保つ上で好ましい。このような流量の調整としては、公知の流量計、液面レベル検出計の使用を挙げることができる。

【0044】(2) 予備重合操作

本発明においては、必要に応じて非プロトン性有機溶媒中で、水酸化リチウムおよび／またはN-メチルアミノ酪酸リチウムとイオウ化合物とジハロゲン化芳香族化合物との予備重合を行うことが、より高分子量のPASを製造する上で好ましい。この予備重合については特に制限はないが、本重合の前に予備重合をするPASの製造方法としては、前述の特開平6-248077号公報、特願平6-104518号に開示されており、それらの方法に準拠することができる。それらの中から反応条件の一例を、以下で説明する。前記仕込み操作(1)で得られた反応混合物に、ジハロゲン芳香族、水、および非プロトン性有機溶媒を添加し、180～250℃で0.1～10時間、好ましくは1～6時間保持する。反応時間が0.1時間未満であると、反応が進行せず、10時間を超えると、反応時間を長くした割には、反応が進行しない。各重合成分の配合量は、下記の条件を満たすことが好ましい。なお、各成分の配合量は、予備重合槽へ流入する各成分の流量比を示す。

① 非プロトン性有機溶媒1リットル中に含まれるジハロゲン化芳香族化合物のモル数は、0.8～4.0（モル／リットル）が好ましく、さらに好ましくは1.2～3.7（モル／リットル）である。0.8（モル／リットル）未満であると、分子量が急激に低下し、その制御が困難となる。4.0（モル／リットル）を超えると分子量が低下し、樹脂の物性値を実用レベルに確保することができないことがある。

② イオウ化合物1モルに対する、ジハロゲン化芳香族化合物の使用割合は、0.5～2モルが好ましく、さらに好ましくは0.9～1.3モルである。0.5モル未満であると、PASが分解し、2.0モルを超えるとジハロゲン化芳香族化合物の回収コストが高くなるおそれがある。

③ 水と非プロトン性有機溶媒との重量比（水／非プロ

トン性有機溶媒)は、3/97以上であることが好ましく、さらに好ましくは5/95~15/85である。3/97未満であると、重合が進行しないことがある。15/85を超えると、達成される分子量が低下するうえ、260℃の反応温度では蒸気圧が高くなるので、設備上好ましくない。

【0045】槽内での重合溶液の線流速及び滞留時間は、想定する各成分の流入量や槽の形状、大きさにより異なるが、線流速は、好ましくは、0.0005~0.5m/min.、滞留時間は、0.1~20時間、好ましくは0.1~10時間、さらに好ましくは0.1~5時間になるよう槽形状、流入口での速度等を調整する。線流速が0.0005m/min.未満であると生産性が悪くなり、0.5m/min.を超えると充分に予備重合が進行しないうちに、本重合操作へ重合溶液が流入するので予備重合の意味がない。また、滞留時間が0.1時間未満であると予備重合が十分に進行しないうちに、本重合操作へ重合溶液が流入するので予備重合の意味がない。20時間を超えると生産性が低下する。

【0046】生成した低分子量のPASは連続的に、次の本重合操作に流入する。予備重合槽への流入量と流出量とが等しくなるように調整することが、槽内の液面レベルを一定に保つ上で好ましい。このような流量の調整としては、公知の流量計、液面レベル検出計の使用を挙げることができる。なお、ここで低分子量とはポリマーの熔融粘度 η_{inh} が0.15未満であることを意味する。

【0047】(3)ポリマー濃厚相と溶媒相とへの分離操作

本発明においては、予備重合反応終了後、PASが固化しないように必要に応じて加熱保温しながら、得られた重合溶液(I)に水を添加することが好ましい。この場合、添加する水の量は、添加する水と重合溶液(I)中の非プロトン性有機溶媒との重量比(水/非プロトン性有機溶媒)が、好ましくは5/95以上、さらに好ましくは5/95~15/85になるようにする。(水/非プロトン性有機溶媒)が5/95未満であるとポリマー濃厚相と溶媒相とに分離せず、塩化リチウムを抽出できないことがある。15/85を超えると、達成される分子量が低下するうえ260℃の反応温度では蒸気圧が高くなるので、設備上好ましくない。定常運転時には、連続的に水を添加しながらポリマー濃厚相と溶媒相とに分離させ、連続的に反応槽からポリマー濃厚相を取り出し、別の反応槽に入れる。この場合の分離方法としては、特に制限はないが、二相の界面を判別、分離できる液面レベル計、例えばインピーダンスポテンショ式レベル計により界面を検出しながら二相を分離して、反応槽の下部よりポリマー濃厚相のみを取り出すことを好適例として挙げることができる。なお、この分離操作は重合工程における中間的操作であり、後述する主工程の分離

工程とは異なるものである。

【0048】(4)溶媒添加操作

本発明においては、PASが固化しないように必要に応じて加熱保温しながら溶媒添加操作をすることが好ましい。この操作で用いられる溶媒は、水及び非プロトン性有機溶媒の混合溶媒である。ポリマーの濃度が非プロトン性有機溶媒1リットルに対し、好ましくは0.8~4.0モル/リットル、さらに好ましくは1.2~3.7モル/リットルとなるように非プロトン性有機溶媒を、かつ水と非プロトン性有機溶媒との重量比(水/非プロトン性有機溶媒)が好ましくは5/95以上、さらに好ましくは5/95~15/85となるように水をそれぞれ上記ポリマー濃厚相へ添加する。

【0049】(5)本重合操作

本発明における本重合操作については特に制限がない。特開平6-248077号公報等、いくつかの公知文献に開示された条件に準拠して良い。

【0050】反応容器としては、たとえば、ステンレス製オートクレーブ(攪拌翼として、パドル翼を備え、回転数300~700rpm)を挙げることができる。

【0051】本重合温度としては、200~280℃が好ましい。200℃未満であると、反応時間が長くなりすぎ、280℃を超えると、ポリマーが熱分解することがある。

【0052】重合槽に流入した低分子量PASの槽内での線流速及び滞留時間は、各成分の流入量や槽の形状、大きさにより異なるが、線流速は、好ましくは0.0005~0.5m/min.、滞留時間は、0.1~20時間、好ましくは0.1~10時間、さらに好ましくは0.1~5時間になるよう槽形状、流入口での速度等を調整する。線流速が0.0005m/min.未満であると生産性が悪くなり、0.5m/min.を超えると重合が充分に進行しないので収率が低下する。滞留時間が0.1時間未満であると重合が充分に進行しないので収率が低下し、20時間を超えると生産性が低下する。

【0053】生成した高分子量のPAS(η_{inh} が0.15以上)は連続的に、次の洗浄・分離工程に流入する。重合槽への流入量と流出量とが等しくなるように調整することが、槽内の液面レベルを一定に保つ上で好ましい。このような流量の調整としては、公知の流量計、液面レベル検出計の使用を挙げることができる。なお、

(5)、または(2)および(5)の重合操作は、単段、二段の重合として説明しているが、三段以上の多段重合であってもよく、また、温度条件を二以上の多段に変化させてもよい。

【0054】本重合をした後で、得られた重合溶液(I)に対し、さらに前記操作(3)~(5)を1回または複数回繰り返しても良い。この操作によって、生成したポリアリーレンスルフィドは、より高分子量化したうえ含有リチウム量が著しく減少し、低分子量成分等の不

純物よりも除去される。工程が簡素化すると共に、従来より効率良くリチウム塩の回収ができ、製造コストが低下する。

【0055】(6) リチウムイオンの回収操作

本発明においては、重合操作終了後、必要に応じて、アルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物を投入して、リチウムイオンを回収することが好ましい。

【0056】① アルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物の投入

重合溶液(II)から前記PASを除去した後に、投入するアルカリ土類金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物としては、特に制限はないが、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム等を挙げることができる。中でも工業的にも容易に入手できかつ安価な水酸化ナトリウムが特に好ましい。

【0057】② アルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物の投入方法

本発明に用いられるアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物の投入方法としては特に制限はないが、例えば水溶液状または固体状のアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物を一般的に工業的に用いられる方法、例えば槽内やラインで混合する方法を挙げることができる。その投入量は、リチウムイオン1モルに対し、水酸イオンが0.90～1.1モル、好ましくは0.95～1.05モルになるようにする。1.1モルを超えても水酸化リチウムの生成に支障はないが、アルカリ金属(土類金属)水酸化物の原単位の増加や後続の操作との関連で生成PASの純度の低下を招くことがあるので好ましくない。また0.90未満の場合、リチウムが塩化物として溶解したままとなり、リチウムのロスになる。

【0058】③ リチウムイオンと水酸イオンとの反応条件

リチウムイオンと水酸イオンとを反応させる条件としては特に制限はないが、反応温度としては、例えば、アルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物を水溶液状で投入する場合、通常0～230℃、好ましくは65～150℃であり、固体状で投入する場合には、通常60～230℃、好ましくは90～150℃である。反応温度が低い場合、溶解度が低く、反応速度が著しく遅くなる。反応温度が高い場合NMPの沸点以上になり、加圧下で行なわなければならないプロセス的に不利になる。また、反応時間としては、特に制限はない。

【0059】④ リチウムイオンの回収

本発明の場合のように連続してPASを製造する場合には、水酸化リチウム溶液として次工程に供するのがより好ましい。すなわち、固体状の水酸化リチウムやアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩化物が存在する非プロトン性有機溶媒中に液状又はガス状の硫黄化合物を投入すると水酸化リチウムは非プロトン性有機溶媒に可溶な水

酸化リチウム(LiSH)となり、これにより溶解しないアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩化物を固液分離により分離除去でき、水酸化リチウム溶液として連続式PAS製造の次工程にそのまま供給することができる。

【0060】II. 洗浄工程

重合槽から出た重合溶液IIにPASが固化しない程度に水を添加し、洗浄槽に流入させる。水量は重合溶液IIの量、温度により異なるが、冷却しすぎてPASが固化、析出しなければ良い。洗浄槽は通常、50～700rpmで攪拌させて、重合溶液IIと水とが良く混合するようにすることが好ましい。

【0061】洗浄槽に流入したPASの槽内での線流速及び滞留時間は、各成分の流入量や槽の形状、大きさにより異なるが、線流速は、0.0005～0.5m/min、滞留時間は、0.1～20時間、好ましくは0.1～10時間、さらに好ましくは0.1～5時間になるよう槽形状、流入口での速度等を調整する。

【0062】線流速が0.0005m/min未満であると生産性が悪くなる傾向があり、0.5m/minを超えると洗浄が不十分となる傾向がある。滞留時間が0.1時間未満であると洗浄が不十分になり、20時間超えると生産性が低下する。

【0063】洗浄溶液は、ポリマーに付着している不純物、副生成物がそれに溶解してポリマーに悪影響を与えないものであるならば特に制限はなく、たとえば、メタノール、アセトン、ベンゼン、トルエン、水、NMPを挙げることができる。中でも水が好ましい。

【0064】III. 分離工程

重合反応終了後の重合溶液を分離槽に導入する。定常運転時には、重合溶液と水との混合液は、分離槽においてポリマー相と溶媒相に分離する。この分離槽には、液面レベル計を設けることが好ましい。この液面レベル計としては、二相の界面を判別、分離できる液面レベル計であれば、特に制限はないが、界面の槽底からの高さ(実際の値) $=H_1$ 、界面の槽底からの高さ(レベル計の値) $=H_2$ として $R=100(H_1-H_2)/H_1$ (%)が $\pm 20\%$ 以内、好ましくは $\pm 15\%$ 以内、更に好ましくは $\pm 10\%$ 以内の精度を持つことが好ましい。分離できない場合は、ポリマーが溶媒相に多量に混入するため、配管中で冷却した場合、ポリマーが析出し配管詰まり等の原因となる。また、副生成物のリチウム塩がポリマーに多量に含まれるため、洗浄操作が複雑になる。

【0065】前述のRが $\pm 20\%$ を外れると分離が不十分となり、例えば配管の詰まりが生じ、メンテナンスの回数が増える。Rが $\pm 20\%$ 以内を保つためには、例えばインピーダンスポテンショ式レベル計により界面を検出しながら二相を分離して、槽外へポリマー相、溶媒相を取り出すことを挙げることができる。その際、取り出すポリマー相と溶媒相の合計量が、洗浄一分離槽に流入する量と等しくなるように調整することが好ましい。

【0066】さらに界面の乱れによってポリマー相と溶媒相とが混合することを防ぐために工夫を施すことが必要である。例えば分離槽を鉛直方向に縦長にして、重合溶液を槽の中央部から静かに流入させ、槽の下部からポリマーを取り出すことを挙げることができる。

【0067】なお、本発明で必要に応じて用いられるインピーダンスポテンショ式液面レベル計は、概略、図1に示す構成からなり、下記の動作原理、および界面検出の原理を有するものである。

【0068】【動作原理】測定流体に適したインピーダンスのエレメント1を槽2内に設置すると、測定流体の満たされた位置までエレメント1が流体に短絡され、エレメント1に定電流を流せば、生じる電圧は液面6のレベルに反比例する。

【0069】【界面検出の原理】本発明のように、溶媒相3/ポリマー相4（ポリマー相は溶媒相より抵抗が大きい）の二相に分離した重合溶液にこの液面計を設置し、A～E点の電圧を測定する。溶媒相3の液面Aから界面D（界面5）までは、一定の割合で発生電圧は小さくなる。界面D（界面5）を過ぎると、絶縁性が高いポリマー相4になるため、電流が流れ難くなり、電圧変化が急変するところが、界面として検出されることになる。

【0070】分離槽に流入したPASの槽内での線流速及び滞留時間は、各成分の流入量や槽の形状、大きさにより異なるが、線流速は好ましくは0.0005～0.5m/min.、滞留時間は、0.1～20時間、好ましくは0.1～10時間、さらに好ましくは0.1～5.0時間になるよう槽形状、流入口での速度等を調整する。

【0071】線流速が0.0005m/min.未満であると生産性が悪くなる傾向があり、0.5m/min.を超えると溶媒相とポリマー相の界面が乱れ、ポリマー相に溶媒が余分に混入し、連続製造装置のシャットダウン等の原因となる傾向がある。

【0072】滞留時間が0.1時間未満であると分離が不十分となり、20時間を超えると生産性が低下する。

【0073】分離した溶媒相（NMP、水、LiClが主成分である）から水酸化リチウムを回収する方法は、前記（6）の操作と同様にすることができる。回収した水酸化リチウムは仕込み操作で再利用することができる。

【0074】なお、より十分な洗浄、分離効果を得るために、洗浄および分離工程は、任意の回数繰り返しても良い。

【0075】IV. 後処理工程

（1）溶媒除去操作

本発明においては、洗浄および分離工程を終了したポリマー相には、まだ溶媒が含まれるため、溶媒の除去をすることが好ましい。この溶媒除去操作としては、特に制限はなく、公知のPAS製造方法で用いられる溶媒除

去方法（たとえば特開平7-33878号公報等）に開示されたフラッシュ法）に準拠することができる。本操作ではポリマー相と気相との界面を検出することができれば良いので、各種レベル計から適宜選択して使用することができる。槽内でのポリマー相の滞留時間、線流速は、ポリマー相の流入量や槽の形状、大きさにより異なるが、線流速は、好ましくは、0.0005～0.5m/min.、滞留時間は、0.1～20時間、好ましくは0.5～10時間、さらに好ましくは0.1～5時間になるよう槽形状、流入口での速度等を調整する。線流速が0.0005m/min.未満であると生産性が悪くなり、0.5m/min.を超えると溶媒が十分に除去されない。滞留時間が0.1時間未満であると溶媒が十分に除去されず、20時間を超えると生産性が低下する。

【0076】（2）PASの取り出し操作

前記溶媒除去操作を終えたPASは、熔融状態で、または適当な方法で冷却して固化、粒状にして取り出すことができる。冷却法としては、空冷、水冷、油冷等を挙げることができる。

【0077】本発明の方法においては、以上のようにして、ポリマーの溶液粘度（ η_{inh} ）が0.10以上、好ましくは0.17以上であり、メルトインデックス（MI）が0～1000g/10分であるところの、十分に高分子量であって、ある場合には、ゲル形成性であると共に、粒径が0.5～5mmであるところの、粒径の制御された粒状のポリアリーレンスルフィドを、簡略化された工程で容易にかつ安定に得ることができる。なお、分子量が目標の値に達しない場合には前述のように、操作I-2-(3)～(5)を繰り返すとよい。また、この発明による粒状とは、通常顆粒状であるがビーズ状であってもよい。また、前記溶液粘度は、粒状のポリアリーレンスルフィドを α -クロルナフタレンに0.4dl/gの濃度になるように溶解し、206℃の温度でウペロー粘度計を使用して測定された値である。

【0078】前記操作I-2-(1)～(5)の1サイクルで得られたPASの含有リチウム量は、諸条件により多少変動するが、500重量ppmを超えることはない。含有リチウム量をより以上減らす場合には、前記操作I-2-(3)～(5)を任意の回数繰り返せばよいが、含有リチウム量を10重量ppmまで低減させる場合でも2回の繰り返しで十分で、その時の収率も87重量%程度を期待することができる。収率については特に制限はないが、特別に含有リチウム量を低減させる（10ppm未満）場合を除くと、仕込みPDCBに対して80%以上は十分に期待することができる。

【0079】本発明により得られたポリアリーレンスルフィドから各種の製品を成形する場合には、ポリアリーレンスルフィドに必要なに応じて他の重合体、顔料、グラファイト、金属粉、ガラス粉、石英粉、タルク、炭酸カ

ルシウム、ガラス繊維、炭素繊維、各種ウイスキーなどの充填剤、安定剤、離型剤などを適宜配合することができる。

【0080】本発明により得られたポリアリーレンスルフィドは、各種成形品の材料、たとえばフィルム、繊維、機械部品、電気部品、電子部品などの材料として好適に利用することができる。

【0081】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。なお、溶媒粘度は下記の方法で測定した。得られたポリマーを、 α -クロロナフタレンに0.4 d l/gの濃度になるように溶解し、206℃の温度でウペローデ粘度計で測定した値を溶融粘度 η_{inh} とする。

【0082】【実施例1】本実施例においては、水硫化リチウム合成槽、硫化リチウム合成槽、予備重合槽（2個）、重合槽、洗浄槽、分離槽、および溶媒除去槽を備えた連続式PAS製造装置を用いた。この7槽は、いずれも形状が同一であり、槽の内径は350mm、槽の高さは300mm、容積は約30リットルの円筒状であった。

<重合工程（仕込み操作）>130℃一常圧下の水硫化リチウム合成槽に、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）10.3kg/h、水酸化リチウム1.1kg/h、硫化水素1.6kg/hの流量で24時間添加し続けた。槽内の線流速は0.0023m/minとし、滞留時間2.2時間とした。その後、水硫化リチウム（LiSH）を含む重合溶液を13kg/hの流量で、180℃一常圧下の硫化リチウム合成槽に流入させた。槽内の線流速、滞留時間は前記と同様にした。過剰な硫化水素および水は合成系の熱によって、蒸発させて槽内から除去した。

<重合工程（予備重合操作）>前記仕込み操作で合成した硫化リチウム（Li₂S）を含む重合溶液とパラジクロロベンゼンとを各々11.5kg/h、3.4kg/hの流量で20時間、240℃-kg/cm²下の予備重合槽に流入させた。槽内の線流速は0.0026m/minとし、滞留時間は1.9時間とした。この操作では低分子量のPASが得られた。サンプル採取して η_{inh} を測定したところ、0.13であった。

<重合工程（本重合操作）>前記低分子量のPASを含む重合溶液を14.9kg/hの流量で、260℃-6kg/cm²下の予備重合槽Iに、次いで重合槽IIに流入させた。各槽内の線流速、滞留時間は予備重合操作と同一とした。この操作では高分子量のPASが得られた。サンプル採取して η_{inh} を測定したところ、0.20であった。本重合終了後の重合溶液は1リットルのNMPに対し、PASは250g含まれており、生産量は2.5kg/hであった。

<洗浄工程>前記高分子量のPAを含む重合溶液、水、およびNMPを、各々14.9kg/h、3.4kg/h

h、10.2kg/hの流量で洗浄槽に流入させた。槽内は200rpmで攪拌し、重合溶液の線流速、滞留時間は各々0.0049m/min、1時間とした。

<分離工程>その後、洗浄槽から分離槽へ洗浄工程と同流量で、重合溶液を流入させた。重合溶液の線流速、滞留時間は洗浄工程と同一とした。洗浄槽にはインピーダンスポテンショ式の液面レベル計（ディテック社製レベル連続指示伝送器IP型、測定できる最大深さ：250mm、エレメントの材質：接液部および非接液部ともSUS304、電源：AC100（AC200V、DC24Vにも対応可）、定電流の出力：DC4~20mV、精度：±5%）を設置し、NMP相とポリマー相との界面を検出しながら、分離槽下部のバルブからポリマー相のみを5.5kg/hの流量で取り出した。溶媒相は、分離槽上部から槽外へ23kg/hの流量で取り出した。溶媒相は所定の処理を行い、回収した。計算上の溶媒相とポリマー相の界面は槽底から173mmの高さであったが、検出された界面の位置は槽底から165mmの高さであり、ほぼ正確な値が得られた。

<後処理工程>分離槽から取り出したポリマー相は、NMPを50重量%程度含むので、溶媒除去槽に流入させて、NMP、及び極少量の水を蒸散させて、PASを取り出した。24時間連続運転しても、溶媒相にPASが混入することによる配管ツマリ等のトラブルは発生しなかった。この結果、24時間で60kg/日のPASを製造することができた。この時得られたPASの η_{inh} は0.20、リチウム含有量は96ppm、収率は90%であった。

【0083】【実施例2】実施例1において、洗浄槽で分離したNMPが主成分である溶媒を連続的に回収したところ、24時間で552kgであった。この溶媒に48重量%NaOH水溶液を連続的に計94kg添加したところ、塩化ナトリウムと水酸化リチウムとが各々66kgおよび28kg生成し、溶媒（NMPが主成分である）に不溶な塩化ナトリウムによって白濁した。この混合物に硫化水素を吹き込み、水酸化リチウムを水硫化リチウムに変え、遠心分離機（3000G-10分）で塩化ナトリウムを採取し、NMP、水硫化リチウムの混液は仕込み操作に戻して、再利用した。以下、実施例1と同様にした。この結果24時間で60kg/日のPASを製造することができた。この時得られたPASの η_{inh} は0.20、リチウム含有量は96ppm、収率は90%であった。

【0084】【比較例1】本比較例においては、水硫化リチウム合成槽、硫化リチウム合成槽、予備重合槽（2個）、重合槽、洗浄槽、分離槽、およびこの溶媒除去槽を備えたバッチ式PAS製造装置を用いた。この7槽はいずれも形状が同一であり、槽の内径350mm、槽の高さは300mm、容積は約30リットルの円筒状であった。まず、重合槽にNMP612kg、水酸化リチウ

ムを72kgを仕込み、60℃/hrの速さで昇温し、130℃で4時間保持した後、180℃に昇温して硫化リチウムを合成し、脱水した。その後、パラジクロロベンゼンを投入し、再び60℃/hrの速さで昇温し、240℃-2kg/cm²で2時間予備重合を行い、ついで260℃-6kg/cm²で2時間重合反応を行わせた。重合終了後、60℃/hrの速さで150℃まで降温させた。ポリマーを抜き出し、水で洗浄後、溶媒除去槽で水、残留NMPを除去、乾燥させた。この結果、24時間で4.5kg/日のPASを製造することができた。得られたPASの η_{inh} は0.20、リチウム含有量は93ppm、収率は92%であった。

【0085】【比較例2】実施例1において、洗浄、分離工程を省略したこと以外は実施例1と同様にした。溶媒を除去した後のPAS中の残留リチウム量は6400ppmと非常に多かった。得られたPASの η_{inh} は0.22、収率は93%であった。なお、その後、水で洗浄（バッチ式）しても、固化したPASに包含された塩化リチウムは、除去されにくく、リチウム含有量は320ppmであった。すなわちバッチで4回洗浄し、3回目と4回目のリチウム残留量は差がなかった。また、再乾燥が必要になり非効率であった。

【0086】以上のことから次のことがわかった。

① 実施例1と比較例1とを比較することによって、重合槽、洗浄槽の規模が同じ場合、実施例のほうが比較例

より24時間当たりのPASの製造量が多く生産性が良いことがわかった。

② 比較例2に示す公知のPAS連続式製造法は、重合反応終了後、洗浄せずに溶媒を除去するので、得られるPAS中の残留リチウム等の量が多いことがわかった。溶媒除去した後、水洗すると残留リチウム量も減少するが、それでも実施例1の場合の約3～4倍はあり、しかも再乾燥の必要があった。

【0087】

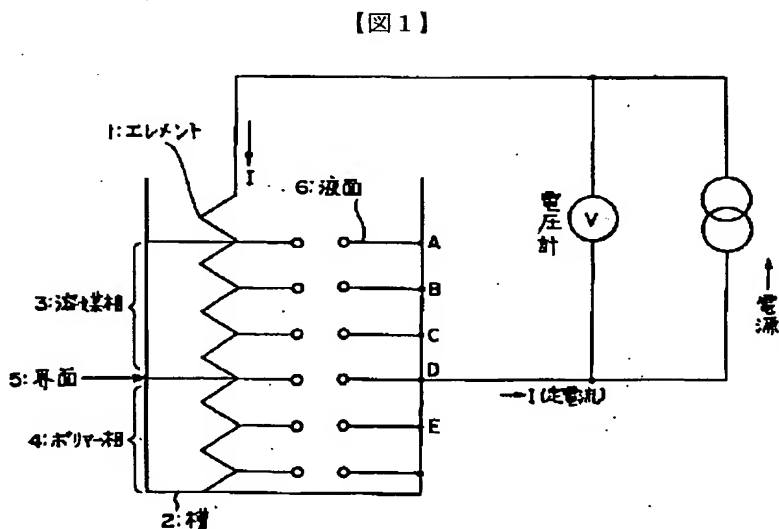
【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、実用上必要十分な高分子量のPASを従来の方法よりも小規模な設備によって省エネルギーで安価に、かつ効率よく生産することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いられるインピーダンスポテンショ式の液面レベル計の、界面検出の原理を模式的に示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 エLEMENT
- 2 槽
- 3 溶媒相
- 4 ポリマー相
- 5 界面
- 6 液面



フロントページの続き

(72)発明者 大森 正男
千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.